

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289268

(P2002-289268A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-83665 (P2001-83665)

(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001. 3. 22)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 村井 伸次

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 御子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

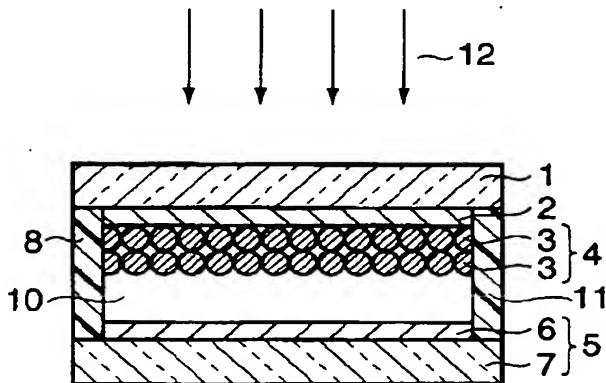
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー変換効率が高く、高温環境下で使用した際にもエネルギー変換効率が低下しない光増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 表面に色素が吸着されたn型半導体電極(4)と、前記n型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜(6)を有する対向基板(5)と、前記n型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、これらの間の電荷輸送を中継する電解質組成物層(10)とを具備する光増感型太陽電池である。前記電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも1種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質を含有することを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に色素が吸着された n 型半導体電極と、  
前記 n 型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、  
前記 n 型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記 n 型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、  
前記電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび 1-メチル-3-s ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも 1 種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質を含有することを特徴とする光増感型太陽電池。

【請求項 2】 表面に色素が吸着された n 型半導体電極と、  
前記 n 型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、  
前記 n 型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記 n 型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、  
前記電解質組成物はゲル状であり、  
1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび 1-メチル-3-s ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも 1 種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質と、  
N、P および S からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体とを含有することを特徴とする光増感型太陽電池。

【請求項 3】 前記液体電解質に溶解された 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを含む含有し、その含有量は 1 重量%以上 50 重量%以下である請求項 1 または 2 に記載の光増感型太陽電池。

【請求項 4】 前記電解質組成物は、さらに有機溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の光増感型太陽電池。

【請求項 5】 前記電解質組成物は、さらに水を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の光増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光増感型太陽電池に関する。

2

【0002】

【従来の技術】一般的な光増感型太陽電池は、例えば特開平 1-220380 号公報に記載されているように、金属酸化物の微粒子からなる透明半導体層の表面に色素を担持させたものから構成された電極（酸化物電極）と、この電極と対向する透明電極と、2つの電極間に介在される液状のキャリア移動層とを備える。このような太陽電池は、キャリア移動層が液状であるため、湿式方式の光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0003】前述したような光増感型太陽電池は、以下の過程を経て動作する。すなわち、透明電極側より入射した光は、透明半導体層表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素は、速やかに透明半導体層へ電子を渡す。一方、電子を失うことによって正に帯電した色素は、キャリア移動層から拡散してきたイオンから電子を受け取ることによって電氣的に中和される。電子を渡したイオンは透明電極に拡散して、電子を受け取る。この酸化物電極とこれに対向する透明電極とを、それぞれ負極および正極とすることにより、湿式光増感型太陽電池が作動する。

【0004】湿式光増感型太陽電池では低分子の溶媒が使用され、この溶媒の液漏れを防ぐために、シールドを厳重に行なう必要がある。しかしながら、長い年月の間シールドを維持するのは困難であり、溶媒分子の蒸発や液漏れによる溶媒消失によって、素子機能の劣化と環境に対する影響が心配される。このようなことから、液状のキャリア移動層の代わりに、低分子溶媒を含まないイオン伝導性の固体電解質あるいは電子伝導性の固体有機物質などを、キャリア移動層として用いることが提案されてきている。このような太陽電池は、全固体光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0005】こうした全固体光増感型太陽電池の場合には、液漏れのおそれはないものの、新たな問題が生じている。すなわち、電気抵抗が増加するとともに、表面積が大きい  $\text{TiO}_2$  粒子間への固体電解質の侵入不足によって  $\text{TiO}_2$  と電解質とのコンタクトが不足するため、エネルギー変換効率が低下する。また、半導体電極の熱膨張係数は、固体伝導材料の熱膨張係数とは異なるために、熱サイクルにおいて半導体電極と固体伝導材料との接合界面が剥がれやすく、そのためのエネルギー変換効率の劣化が生じている。

【0006】上述したように、湿式の光増感型太陽電池は、液状のキャリア移動層の液漏れならびに溶媒の消失という問題を有している。一方、全固体光増感型太陽電池は、電気抵抗の増大、コンタクト不足ならびに熱サイクルにおいて、半導体電極と固体伝導材料との接合界面が剥がれるという問題を有する。

【0007】このようなことから、ゲル状電解質を備える光増感型太陽電池が提案されている。このゲル状電解質は、ヨウ素およびヨウ化物からなる電解質と、前記電

50

3

解質が溶解される有機溶媒と、ゲル化剤とを含有する。すなわち、ゲル状電解質においては、ヨウ素が溶解される溶媒が有機溶媒のみからなる。

【0008】しかしながら、有機溶媒は、太陽電池の封止部を通して外部に逃散しやすいため、上述したような成分を含有するゲル状電解質を備える光増感型太陽電池は、有機溶媒の揮発によりゲル電解質の組成が変質し、エネルギー変換効率が低下するという問題を有する。

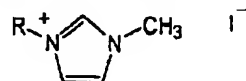
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、エネルギー変換効率が高く、高温環境下で使用した際にもエネルギー変換効率が低下しない光増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、表面に色素が吸着されたn型半導体電極と、前記n型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、前記n型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記n型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、前記電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび1-メチル-3-s-ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも1種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質を含有することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【0011】また本発明は、表面に色素が吸着されたn型半導体電極と、前記n型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、前記n型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記n型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、前記電解質組成物はゲル状であり、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび1-メチル-3-s-ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも1種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質と、N、Pおよび\*



Rはプロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル基を表わす。

【0018】前記イミダゾリウム塩は、-20℃付近まで結晶化がほとんど生じず、かつ200℃付近まで分解しない化合物である。すなわち、本発明において用い

4

\*Sからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体とを含有することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【0012】さらに本発明は、表面に色素が吸着されたn型半導体電極と、前記n型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、前記n型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記n型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、前記電解質組成物は、可逆的な酸化還元対を含む液体電解質と、前記液体電解質に溶解された1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとを含有することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【0013】またさらに本発明は、表面に色素が吸着されたn型半導体電極と、前記n型半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電膜を有する対向基板と、前記n型半導体電極と前記導電膜とに挟持され、前記導電膜と前記n型半導体層との間の電荷輸送を中継する電解質組成物層とを具備し、前記電解質組成物は、可逆的な酸化還元対を含む液体電解質；前記液体電解質に溶解された1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート；および、1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基からなる群から選択される少なくとも1種の窒素含有基を有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体を含有することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の光増感型太陽電池に含まれる電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび1-メチル-3-s-ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも1種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質を含有することを特徴とする。

【0016】こうしたイミダゾリウム塩は、下記一般式で表わされ、液体状である。

【0017】

【化1】

(1)

れるイミダゾリウム塩は、-20℃～200℃の範囲内で液体の形態をとることができる。

【0019】本発明に用いられる液体電解質は、可逆的

5

な酸化還元対を含むことが好ましい。可逆的な酸化還元対は、例えば、ヨウ素 ( $I_2$ ) とヨウ化物との混合物、ヨウ化物、臭化物、ハイドロキノン、TCNQ錯体等から供給することができる。特に、ヨウ素とヨウ化物との混合物から供給される  $I^-$  と  $I_3^-$  とからなる酸化還元対が好ましい。

【0020】上述したような酸化還元対は、後述する色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示すことが望ましい。色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示す酸化還元対は、例えば、 $I^-$  のような還元種が、酸化された色素から正孔を受け取ることができる。こうした酸化還元対が電解質中に含有されることによって、n型半導体電極と導電膜との間の電荷輸送の速度を速くすることができるとともに、開放端電圧を高くすることができる。

【0021】ヨウ化物としては、例えば、アルカリ金属のヨウ化物、有機化合物のヨウ化物、およびヨウ化物の熔融塩等が挙げられる。

【0022】ヨウ化物の熔融塩としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、第4級アンモニウム塩、ピロリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、およびイソオキサゾリジニウム塩等の複素環含窒素化合物のヨウ化物を使用することができる。

【0023】ヨウ化物の熔融塩としては、例えば、1,1-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソヘキシル (分岐) イミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-プロピル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、およびピロリジニウムアイオダイド等が挙げられる。こうしたヨウ化物の熔融塩は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0024】本発明における電解質組成物中は、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを含むことが好ましい。この1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、前述の液体電解質の粘度を低下させる作用を有し、有機溶媒のように蒸発するおそれもない。したがって、光増感型太陽電池の耐久性および性能を向上させることができる。1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートの含有量は、電解質組成物中、0.1重量%以上50重量%以下であることが好ましい。0.1重量%未満の場合には、希釈効果を十分に得ることができず、一方、50重量%を越えると、上述したイミダゾリウム

6

塩の含有量が相対的に減少するのでエネルギー変換効率が低下するおそれがある。また、後述するゲル状電解質組成物の場合には、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートの含有量が50重量%を越えると、ゲル化剤が溶解し難くなってエネルギー変換効率が低下するおそれがある。なお、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートの含有量は、より好ましくは5重量%以上40重量%以下である。

【0025】また、本発明における電解質組成物は、上述したような特定のイミダゾリウム塩を含む液体電解質および1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートに加えて、N、PおよびSからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体を含有する。こうした成分を配合することによって、ゲル状の電解質組成物が得られる。

【0026】N、PおよびSからなる群から選択される少なくとも1種の元素 (以下、元素Aと称する) を含有する化合物について、以下に詳細に説明する。

【0027】元素Aを含有する化合物においては、元素Aを含有する基を1分子当たり2つ以上有することが好ましい。1分子中に2つ以上の元素A含有基が含まれる場合、それらの基は同一であっても異なっていてよい。1分子当たりの元素A含有基の数が1個であると、元素A含有化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体の重合度が低くなって、電解質組成物のゲル化が困難になるおそれがある。より好ましくは、1分子当たりの元素A含有基数は、2以上1,000,000以下である。

【0028】元素A含有化合物の形態は特に限定されず、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー等とすることができる。また、こうした化合物としては、例えば、N、PおよびSからなる群から選択される少なくとも1種の元素Aを含む置換基を主鎖または側鎖に有するものが挙げられる。化合物中における元素A含有置換基の位置は、目的とする重合体が得られる限り、特に限定されない。

【0029】元素A含有化合物の主鎖の骨格は、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、およびポリエチレンテレフタレート等とすることができる。

【0030】元素A含有置換基としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、フォスフィン基 ( $PH_2$ ) および含窒素複素環化合物から導かれる基からなる群から選択される少なくとも1種の基が挙げられる。元素A含有化合物は、1分子中に存在する置換基を同一種類としてもよいが、1分子中に互いに異なる2種以上の置換基をもっていてよい。特に、1級アミノ

7

基、2級アミノ基、および3級アミノ基が好ましい。これらの基は、ハロゲン含有化合物に対する反応性が大きく、オニウム塩の重合体を形成しやすいためである。

【0031】1級アミノ基、2級アミノ基、および3級アミノ基が包含される3級窒素としては、例えば、アミノ基、N-メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N、N-ジプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、およびN、N-ジブチルアミノ基等を挙げることができる。

【0032】含窒素複素環置換基としては、例えば、ピロイル基、イミダゾイル基、ピラゾイル基、イソチアゾイル基、イソオキサゾイル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドイル基、インドイル基、イソアゾイル基、プリニル基、クイノリジニル基、イソクイノイル基、クイノイル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キノアキサゾリニル基、シノイニル基、フェリジニル基、カルバゾール基、カルボリニル基、フェナンチリジニル基、アクチリニル基、ペリミジニル基、フェナンシロイニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フィラザニル基、フェノキサジニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラリゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピベリジニル基、ピベラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルフォリニル基、1-メチルイミダゾイル基、1-エチルイミダゾイル基、および1-プロピルイミダゾイル基等を挙げることができる。また、置換基として、前述した種類のなかから選ばれる1種以上の含窒素複素環置換基から構成されるスピロ環体、前述した種類の中から選ばれる2種以上の含窒素複素環置換基の集合体（ヘテロ環集合体）などを用いてもよい。

【0033】Nを含有する化合物としては、例えば、ポリビニルイミダゾール、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリベンズイミダゾール、ビピリジン、ターピリジル、ポリビニルピロール、1, 3, 5-トリス（3-ジメチルアミノ）プロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、およびポリジメチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。こうした化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、電解質に対する溶解性の点から、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、およびポリジメチルアミノエチルメタクリレートが特に好ましい。

【0034】Pを含有する化合物としては、例えば、フォスフィン基を有するモノマー、オリゴマー、またはポ

8

リマー等を挙げることができる。具体的には、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1, 2-フェニレンビスホスフィン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、および1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン等が挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0035】Sを含有する化合物としては、例えば、チオエーテル構造を含むものを挙げることができる。具体的には、ビス（メチルチオ）メタン、1, 1-ビス（メチルチオ）-2-ニトロエチレン、（ジ）エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル、およびエチル（ビスエチルチオ）アセテート等が挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】こうした元素A含有化合物とオニウム塩の重合体を形成するハロゲン含有化合物としては、有機ハロゲン化合物が好ましい。有機ハロゲン化合物は、オニウム塩を形成しやすく、また、多官能とすることにより架橋密度を上げることができるので好ましい。

【0037】ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数が2以上であることが好ましい。このような化合物においては、1分子中に異なるハロゲン原子を存在させ、ハロゲン原子数の総量を2以上としてもよいが、1分子中に1種類のハロゲン原子を2つ以上存在させてもよい。1分子当りのハロゲン原子数が1個である場合には、上述した元素A含有化合物とハロゲン含有化合物とから得られる重合体の重合度が低くなり、電解質組成物のゲル化が困難になるおそれがある。1分子当りのハロゲン原子数は、2以上1, 000, 000以下であることがより好ましい。

【0038】1分子当りのハロゲン原子数が2以上であるハロゲン含有化合物としては、例えば、ジプロモメタン、ジプロモエタン、ジプロモプロパン、ジプロモブタン、ジプロモペンタン、ジプロモヘキサン、ジプロモヘプタン、ジプロモオクタン、ジプロモノナン、ジプロモデカン、ジプロモウンデカン、ジプロモドデカン、ジプロモトリデカン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロオクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロウンデカン、ジクロロドデカン、ジクロロトリデカン、ジヨードメタン、ジヨードエタン、ジヨードプロパン、ジヨードブタン、ジヨードペンタン、ジヨードヘキサン、ジヨードヘプタン、ジヨードオクタン、ジヨードノナン、ジヨードデカン、ジヨードウンデカン、ジヨードドデカン、ジヨードトリデカン、1, 2, 4, 5-テトラキスプロモメチルベンゼン、エピクロロヒドリンオリゴマー、エピプロモヒドリンオリゴマー、ヘキサプロモシクロドデカン、トリス（3, 3-ジプロモ-2-プロモブ

9

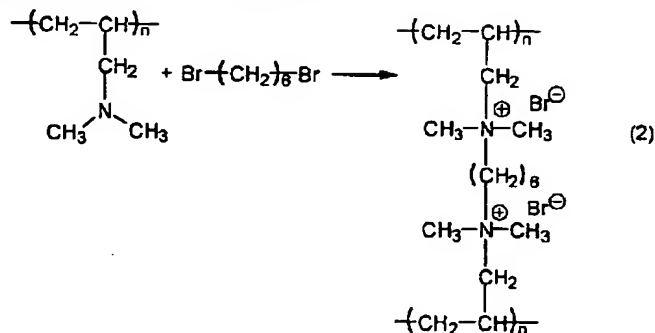
ロピル) イソシアヌル酸、1, 2, 3-トリプロモプロパン、ジヨードパーフルオロエタン、ジヨードパーフルオロプロパン、ジヨードパーフルオロヘキサン、ポリエピクロルヒドリン、ポリエピクロルヒドリンとポリエチレンエーテルとの共重合体、ポリエピプロモヒドリンおよびポリ塩化ビニルなどの多官能ハロゲン化合物が挙げられる。こうしたハロゲン化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0039】上述したような元素A含有化合物およびハロゲン含有化合物は、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラボレートとともに、すでに説明したイミダゾリウム塩を含む液体電解質に溶解させることによって、本発明における電解質組成物が得られる。あるいは、元素A含有化合物およびハロゲン含有化合物は、液体電解質にそれぞれ溶解して、別個の溶液として調製することもできる。これら2つの溶液を必要ときに混合して、本発明における電解質組成物を得ることも可能である。

【0040】本発明における電解質組成物は、液体状およびゲル状のいずれの場合でも有機溶媒を含有することができる。有機溶媒を含有することによって、電解質組成物の粘度をよりいっそう低下させることができるため、n型半導体電極へ浸透されやすくなる。

【0041】有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、およびプロピオン酸エチルなどが挙げられる。さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが鎖状エーテルを用いることができる。こうした有機溶媒は、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

【0042】有機溶媒の含有量は、電解質組成物中65重量%以下にすることが好ましい。有機溶媒の含有量が65重量%を越えると、ゲル電解質の変質が生じるおそれがあるとともに、元素A含有化合物のような架橋剤が\*



ここで、nは2以上の自然数である。

【0050】上記反応式(2)に示す反応は、窒素原子

10

\*溶媒に溶けきらずに、電解質組成物中に析出するおそれがある。有機溶媒の含有量は、1重量%以上20重量%以下にすることが好ましい。

【0043】さらに、本発明における電解質組成物は、水を含有することが好ましい。水を含有する電解質組成物を用いることによって、光増感型太陽電池のエネルギー変換効率をよりいっそう高くすることができる。

【0044】電解質組成物中の水の含有量は、上述したイミダゾリウム塩と水との合計量100重量%に対して、10重量%以下とすることが好ましい。水の含有量が10重量%以下であれば、エネルギー変換効率の低下といった不都合が生じるおそれがない。水の含有量のより好ましい範囲は、イミダゾリウム塩と水との合計量100重量%に対して0.1重量%以上10重量%以下であり、最も好ましくは前述の合計量100重量%に対して0.5重量%以上5重量%以下である。

【0045】上述したようなイミダゾリウム塩を含む液体電解質と1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとを含有する電解質組成物、あるいは、N、PおよびSからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体をさらに含有するゲル状電解質組成物を用いて、本発明の光増感型太陽電池が製造される。

【0046】ここで、本発明の光増感型太陽電池を構成する部材であるゲル状電解質組成物、透明導電膜、n型半導体電極、色素、対向電極および導電膜について説明する。

【0047】1) ゲル状電解質組成物

このゲル状電解質組成物は、すでに説明したように、元素A含有化合物とハロゲン含有化合物とを、例えば付加反応により重合させて電解質組成物をゲル化させることによって得られる。

【0048】この重合反応の一例を下記反応式(2)～(4)に示す。

【0049】

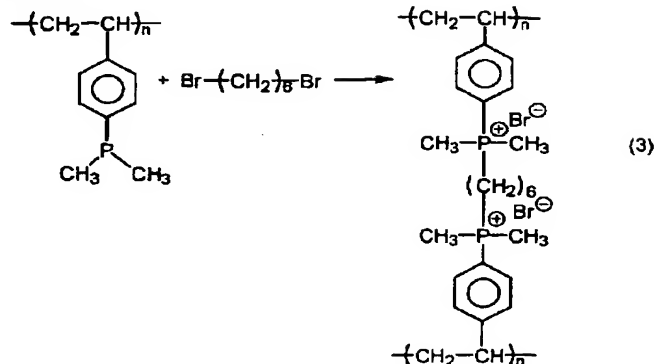
【化2】

を含有する原子団を1分子当たり2つ以上有する化合物であるポリジメチルアリルアミンと、1分子当たりの臭素原

11

子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Nを含むオニウム塩の架橋体からなる重合体を合成する反応である。

\*



ここで、nは2以上の自然数である。

【0052】上記反応式(3)に示す反応は、リン原子を含有する原子団を1分子当たり2つ以上有する化合物であるポリ(フェニルジメチルホスフィン)と、1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブ

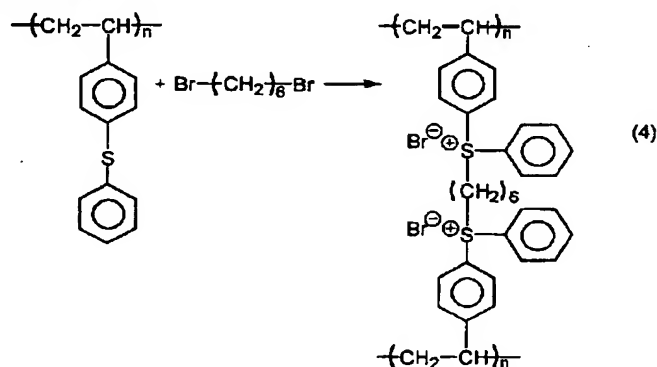
\* 【0051】

【化3】

※ロモベンゼンとの付加反応により、Pを含むオニウム塩の架橋体からなる重合体を合成する反応である。

【0053】

【化4】



ここで、nは2以上の自然数である。

【0054】上記反応式(4)に示す反応は、硫黄原子を含有する原子団を1分子当たり2つ以上有する化合物であるポリ(ジフェニルスルフィド)と、1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Sを含むオニウム塩の架橋体からなる重合体を合成する反応である。

#### 【0055】2) 透明導電膜

透明導電膜は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。かかる透明導電膜としては、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化スズ膜、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化亜鉛膜などが好ましい。また、伝導性を向上させて抵抗の上昇を防ぐ観点から、透明導電膜と併用して低抵抗な金属マトリクスを配線することが望ましい。

#### 【0056】3) n型半導体電極

n型半導体電極は、可視光領域の吸収が少ない透明な半導体から構成することが好ましい。かかる半導体としては、金属酸化物半導体が好ましい。具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜

鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンあるいはタングステンなどの遷移金属の酸化物、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、およびGaNなどを用いることができる。

#### 【0057】4) 色素

n型半導体電極の表面に吸着される色素としては、例えば、ルテニウムートリス型の遷移金属錯体、ルテニウムービス型の遷移金属錯体、オスミウムートリス型の遷移金属錯体、オスミウムービス型の遷移金属錯体、ルテニウムーシスージアクアービビリジリル錯体、フタロシアニン、およびポルフィリン等を挙げることができる。

#### 【0058】5) 対向基板

対向基板は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。特に、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜などを用いることが好ましい。

#### 【0059】6) 導電膜

導電膜は、例えば、白金、金、および銀のような金属か



13

ら形成することができる。

【0060】上述したような構成部材を用いて、以下に示すような手法により本発明の光増感型太陽電池が製造される。

【0061】まず、光受光面を有する基板を用意し、その内面に透明導電膜およびn型半導体電極を順次形成し、n型半導体電極の表面に色素を吸着させる。一方、表面に導電膜が設けられた対向基板を準備して、この導電膜と前述のn型半導体電極とを離間対向して配置して、電池ユニットを組み立てる。

【0062】次いで、ゲル状電解質前駆体組成物である本発明にかかる電解質組成物を、前述のn型半導体電極と導電膜との間隙に注入する。引き続き、電池ユニットを密封した後、ゲル状電解質前駆体組成物をゲル化させることによって、本発明の光増感型太陽電池が得られる。

【0063】電解質前駆体組成物のゲル化の際には、電池ユニットを加熱することが好ましい。加熱処理の温度は、50～200℃の範囲内にすることが好ましい。これは、次のような理由によるものである。すなわち、熱処理温度が50℃未満の場合には、オニウム塩架橋体の重合度が低下して、ゲル状とするのが困難になるおそれがある。一方、200℃を越える高温で熱処理を行なった場合には、色素の分解が起こりやすくなる。なお、より好ましくは、熱処理温度は70～150℃である。

【0064】本発明における電解質組成物は、N、PおよびSからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体を含有するか否かにかかわらず、ヨウ素(I<sub>2</sub>)の存在下で重合体を生成してゲル化することができる。

【0065】ゲル化剤となる重合体の合成方法として、少量の触媒の存在下でモノマーをラジカル的またはイオンの連鎖反応で重合させる方法が知られている。しかしながら、可逆的な酸化還元対を含む電解質、特にヨウ素を含む電解質の存在下では、ラジカル発生剤およびアニオン重合開始剤は効力を発揮しないため、連鎖反応的な重合は生じない。このようなモノマーとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。また、他の合成方法として、エステル交換反応に代表されるような小分子副生成物である水、アルコールなどを除去しながら重合がなされる場合がある。例えばポリエステル、ポリアミドなどがこの方法で合成される。しかしながら、重合反応の際に生成する副生成物は、電解質および色素分子に悪影響を及ぼす。

【0066】本発明においては、元素A含有化合物とハロゲン含有化合物との付加反応によりゲル化剤となる重合体を合成することができるため、ヨウ素およびイオン性媒体の存在下で重合体を形成してゲル状態に変換することができる。したがって、ゲル化の際に副生成物が生

14

成せず、しかも少量(数%)の重合体で電解質組成物をゲル化させることができるため、ゲル電解質の導電性を向上させることが可能となる。

【0067】さらに、本発明における電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイドおよび1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる群から選択される少なくとも1種のイミダゾリウム塩を含む液体電解質を含有しているため、ゲル電解質の組成が変質するのを抑制することができる。

【0068】本発明における電解質組成物をn型半導体電極と導電膜との間の間隙に注入するとともに、n型半導体電極に浸透させた後、ゲル化させることによって得られる光増感型太陽電池は、以下に示す効果を有する。

【0069】(1) 液状電解質を備える光増感型太陽電池に比べて、シールドを容易に行なうことができる。

【0070】(2) n型半導体電極は、通常、表面に凹凸を有するが、このn型半導体電極とゲル電解質との接合界面が熱サイクルで剥離するのを抑制することができる。このため、ゲル電解質を熱サイクルにおける緩衝層として機能させることが可能となる。

【0071】(3) ヨウ素の存在下で電解質組成物をゲル化させることができるため、可逆的な酸化還元対としてI<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>を使用することが可能である。

【0072】(4) n型半導体電極の細孔中にゲル状電解質が存在するため、n型半導体電極と電解質との接触面積を大きくすることができる。その結果、太陽電池の電気抵抗を低くすることができる。

【0073】(5) ゲル化剤となる重合体を付加反応により合成することができるため、合成時に副生成物が生じることは回避され、電解質組成物および色素分子に悪影響を与えることがない。また、少量の重合体で、電解質組成物のゲル化を生じさせることができる。その結果、ゲル電解質の電気伝導性を高くすることが可能となった。

【0074】(6) 本発明にかかる太陽電池は、上述したような特定の液体電解質を含有するため、長期にわたる使用や、太陽光の照射により太陽電池の温度が上昇した際にも、ゲル電解質の組成を安定に保つことができる。

【0075】(7) 上述した(4)～(6)によって、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。

【0076】(8) 元素Aを含有する化合物とハロゲン含有化合物とは、付加反応により重合されて化学的に結合される。このため、太陽電池の温度が太陽光の照射により50～70℃程度に上昇した際でも、ゲル状電解質



に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れを防止することができるとともに、温度上昇時も高いエネルギー変換効率を維持することができる。

【0077】(9)本発明に係る太陽電池は、色素によって着色された光を透過する基板となる。また、光透過性の特徴から、携帯情報端末の液晶またはEL表示上部に太陽電池セルを組み込むこともできる。

【0078】なお、本発明における電解質組成物は、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、この電解質に溶解された1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとを含むことができる。あるいは、可逆的な酸化還元対を含む電解質、この電解質に溶解された1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、ハロゲン含有化合物、およびこのハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成し得る1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基の少なくとも1種の含窒素含有基とから、本発明における電解質組成物を構成することもできる。

【0079】このような電解質組成物を含む光増感型太陽電池においては、ゲル電解質中のゲル化剤、すなわち窒素含有基を有する化合物とハロゲン化合物とから形成されるオニウム塩の重合体が、太陽光を吸収するのを抑えることができる。このため、ゲル電解質の透明度を高くすることができる。したがって、太陽電池に照射された太陽光のうち、光電変換に寄与する太陽光の割合を高くすることができるとともに、オニウム塩の重合体が太陽光により劣化するのを抑制することができる。その結果、太陽電池のエネルギー効率を高くすることが可能である。

【0080】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して具体例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0081】(実施例1)図1は、本発明にかかる光増感型太陽電池の製造方法を表わす断面図である。

【0082】まず、平均一次粒径が30nmの高純度酸化チタン(アナターゼ)粉末に硝酸を添加した後、純水とともに混練し、さらに界面活性剤で安定化させてペーストを作製した。ガラス基板上に形成された緻密な部分に、このペーストをスクリーン印刷法で印刷し、温度450℃で熱処理を行なうことによって、酸化チタン(アナターゼ)粒子からなる厚さ2μmのn型半導体電極を形成した。

【0083】このスクリーン印刷と熱処理とを複数回繰り返すことにより、最終的にフッ素ドーパした酸化スズ導電膜2(透明導電膜2)上に、アナターゼ相の酸化チタン粒子3からなるn型半導体電極4を、8μmの厚さで形成した。このn型半導体電極4のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する窒素吸着量から求めた。

【0084】一方、シスービス(シオシアナト)-N、N-ビス(2,2'-ジピリジル-4,4'-ジカルボン酸)ールテニウム(II)二水和物を乾燥エタノールに溶解して、 $3 \times 10^{-4}$ Mの乾燥エタノール溶液を調製した。前述のn型半導体電極4を、この溶液(温度約80℃)に4時間浸漬した後、アルゴン気流中で引き上げた。これによって、n型半導体電極4表面には、色素であるルテニウム錯体が担持された。

【0085】また、表面に白金を付着させたガラス基板7上に、フッ素ドーパ酸化スズ電極6(導電膜6)を形成して対向基板5を用意した。前述のn型半導体電極4が作製された基板1上に、直径15μmのスペーサーを介してこの対向基板5を設置し、電解液注入口を残して周囲をエポキシ系樹脂8で固めて固定した。

【0086】以上の操作によって、図1(a)に示す光電変換素子ユニットが得られた。

【0087】電解質組成物は、次のようにして調製した。まず、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドに0.03Mのヨウ素を溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2gを溶解させることにより電解質組成物を得た。

【0088】次いで、図1(b)に示すように、光電変換ユニットの開口部に注入口9から電解質組成物10を注入した。電解質組成物10は、図1(c)に示されるように、n型半導体電極4に浸透するとともに、n型半導体電極4と酸化スズ電極6(導電膜6)との間にも注入された。

【0089】引き続き、図1(d)に示すように、光電変換ユニットの開口部をエポキシ樹脂11で封口した後、60℃で30分間、ホットプレート上で加熱することにより、光電変換素子、すなわち色素増感型太陽電池を製造した。得られた太陽電池の断面図を図2に示す。

【0090】図2に示されるように、ガラス基板1上には、透明導電膜2および透明なn型半導体電極4が順次形成されている。このn型半導体電極4は、微粒子3の集合体から形成されるため、表面積が極めて大きい。また、半導体電極4の表面には色素が単分子吸着している。透明半導体電極4の表面は、樹枝状構造のように自己相似性をもったフラクタル形状とすることが可能である。対向基板5は、ガラス基板7と、このガラス基板7の半導体電極4側の面に形成された導電膜6とから構成される。

【0091】電解質組成物10は、透明なn型半導体電極4中の細孔に保持されるとともに、半導体電極4と導電膜6との間に介在される。このような光増感型太陽電池においてガラス基板1側から光12が入射されると、まず、n型半導体電極4の表面に吸着されている色素が、入射光12を吸収して励起される。励起した色素が、n型半導体電極4へ電子を渡すとともに、電解質1

17

0にホールを渡すことによって光電変換が行なわれる。

【0092】(実施例2) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン)0.3gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2gとを溶解させた。得られた溶液に、有機臭化物としての1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を調製した。

【0093】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0094】(実施例3) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドに、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5M、ヨウ化カリウム0.02Mおよびヨウ素0.09Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート3gとを溶解させることによって、電解質組成物を調製した。

【0095】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0096】(実施例4) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドに、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5M、ヨウ化カリウム0.02Mおよびヨウ素0.09Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン)0.3gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート3gとを溶解させた。得られた溶液に、有機臭化物としての1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を調製した。

【0097】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0098】(実施例5) 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2gを溶解させて、電解質組成物を調製した。

【0099】こうした得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0100】(実施例6) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としての4,4-ビピリジル0.3gを溶解させた。さらに、有機臭化物としての

18

1,2,4,5-テトラキス(プロモメチル)ベンゼン0.3gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2gとを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0101】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0102】(実施例7) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Pを含有する化合物としてのポリビニルフェニルジフェニルホスフィン0.5gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.5gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0103】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0104】(実施例8) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Pを含有する化合物としての1,5-ビス(ジフェニル)ホスフィノペンタン0.3gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としてのエピクロルヒドリンオリゴマー0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0105】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0106】(実施例9) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Sを含有する化合物としてのビニルフェニルフェニルチオエーテル0.1gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としてのエピプロモヒドリンオリゴマー0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0107】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0108】(実施例10) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Sを含有する化合物としてのジエチルスルフィド1gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としてのエピプロモヒドリンオリゴマー0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0109】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0110】(実施例11) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物と

してのポリビニルピリジンとPを含有する化合物としてのポリビニルフェニルジフェニルホスフィンとの混合物0.3gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としてのジヨウ化プロパン0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0111】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0112】(実施例12) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリビニルイミダゾール0.3gを溶解させた。この溶液に、有機塩化物としてのエピクロロヒドリンオリゴマー0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0113】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0114】(実施例13) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリアリルジメチルアミン0.3gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.5gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0115】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0116】(実施例14) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリベンズイミダゾール0.2gを溶解させた。この溶液に、有機塩化物としてのジクロロヘキサンと有機臭化物としてのジブロモヘキサンの混合物0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0117】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0118】(実施例15) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリジメチルアミノエチルメタクリレート0.2gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.4gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0119】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素

増感型太陽電池を製造した。

【0120】(実施例16) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリジアリルメチルアミン0.2gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.4gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0121】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0122】(実施例17) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリアリルアミン0.2gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0123】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0124】(実施例18) 実施例1と同様の手法により得られた電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのトリス-2アミノエチルアミン0.2gを溶解させた。この溶液に、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0125】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0126】(実施例19) 98.5重量%の1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドと、1重量%のアセトニトリルと、0.5重量%の水とからなる混合溶液に、ヨウ素0.09Mを溶解させた。得られた溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン)0.2gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2gとを溶解させた。さらに、有機ハロゲン化物としての1,6-ジブロモヘキサン0.2gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0127】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0128】(実施例20) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにプロピレンカーボネートを添加し、得られた溶液にヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5Mおよびヨウ素0.09Mを溶解させた。この溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリ

21

(4-ビニルピリジン) 0.3 gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2 gとを溶解させた。さらに、有機ハロゲン化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3 gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。この電解質組成物中のプロピレンカーボネートの含有量は20重量%であった。

【0129】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0130】(実施例21) 1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.09Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10 gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン) 0.3 gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2 gとを溶解させた。さらに、有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3 gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0131】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0132】(実施例22) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドと1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイドとの混合溶液に、ヨウ素0.09Mを溶解させて電解質溶液を調製した。この電解質溶液10 gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン) 0.3 gと、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート2 gとを溶解させた。さらに、有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3 gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0133】こうして得られた電解質組成物を用い、100℃で熱処理して電解質組成物をゲル化させた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0134】(比較例1) 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解して、電解質組成物を得た。

【0135】前述した実施例1の場合と同様の光電変換素子ユニットの開口部に、注入口からこの電解質組成物を注入し、電解質組成物をn型半導体電極に浸透させるとともに、n型半導体電極と酸化スズ電極(導電膜)との間に注入した。

【0136】引き続き、光電変換素子ユニットの開口部をエポキシ樹脂で封口した後、50℃で200分間ホットプレート上で加熱することによって、光電変換素子、すなわち色素増感型太陽電池を製造した。

22

【0137】(比較例2) 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10 gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン) 0.3 gを溶解させた後、有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサンを0.3 g溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0138】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0139】(比較例3) プロピレンカーボネートにヨウ化リチウム0.5Mおよびヨウ素0.05Mを溶解させて電解質溶液を調製した。この電解質溶液90重量%に、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン)(平均分子量2000)を10重量%(10 g)溶解して電解質組成物の調製を試みた。しかしながら、ポリ(4-ビニルピリジン)は溶解せず、電解質組成物を得ることができなかった。

【0140】プロピレンカーボネートは、ポリマーに対する溶解性が低いために、ポリ(4-ビニルピリジン)が溶解しなかったものと推測される。

【0141】(比較例4) プロピオニトリルに、ヨウ化リチウム0.5Mおよびヨウ素0.05Mを溶解させて電解質溶液を調製した。この電解質溶液90重量%に、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン)(平均分子量2000)を10重量%(10 g)溶解して電解質組成物の調製を試みた。しかしながら、ポリ(4-ビニルピリジン)は溶解せず、電解質組成物を得ることができなかった。

【0142】プロピオニトリルは、ポリマーに対する溶解性が低いために、ポリ(4-ビニルピリジン)が溶解しなかったものと推測される。

【0143】(比較例5) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10 gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン) 0.3 gと、アセトニトリル2 gとを溶解させた。その後、この溶液に有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3 gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0144】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0145】(比較例6) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10 gに、Nを含有する化合物としてのポリ(4-ビニルピリジン) 0.3 gと、ジメトキシエタン2 gとを溶解させた。その後、この溶液に有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3 gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

ル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0146】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0147】（比較例7）1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させて、電解質溶液を調製した。この電解質溶液10gに、Nを含有する化合物としてのポリ（4-ビニルピリジン）0.3gと、プロピレンカーボネート2gとを溶解させた。その後、この溶液に有機臭化物としての1, 6-ジブロモヘキサン0.3gを溶解させることによって、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0148】こうして得られた電解質組成物を用いた以外は、前述の実施例1と同様の手法により本実施例の色素増感型太陽電池を製造した。

【0149】上述のようにして得られた実施例2, 4, 6～22および比較例2, 5～7の太陽電池を分解して、内部の電解質の状態を確認したところ、電解質はゲ\*

\*ル化していた。

【0150】また、実施例1～22および比較例1.

2, 5～7の太陽電池について、擬似太陽光を100mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射して、その際のエネルギー変換効率を求めた。さらに、実施例1～22および比較例1, 2, 5～7の太陽電池を100℃で1ヶ月貯蔵した後、擬似太陽光を100mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求めた。貯蔵後のエネルギー変換効率を、貯蔵前の値と比較してエネルギー変換効率の低下率を算出し、低下率が10%未満のものをA、低下率が10～50%のものをBとし、低下率が50%を超えるものをCとした。得られたエネルギー変換効率低下率を、元素Aの種類、ハロゲンの種類および貯蔵前のエネルギー変換効率とともに、下記表1および表2にまとめる。

【0151】

【表1】

表 1

	元素A の種類	ハロゲンの 種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例1	—	—	6	A
実施例2	N	Br	6	A
実施例3	—	—	7	A
実施例4	N	Br	6	A
実施例5	—	—	6	A
実施例6	N	Br	6	A
実施例7	P	Br	7	A
実施例8	P	Cl	6	A
実施例9	S	Br	6	A
実施例10	S	Br	7	A
実施例11	N/P	I	6	A
実施例12	N	Cl	7	A
実施例13	N	Br	6	A
実施例14	N	Br/Cl	6	A

【0152】

【表2】

表 2

	元素A の種類	ハロゲンの 種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例15	N	Br	7	A
実施例16	N	Br	7	A
実施例17	N	Br	7	A
実施例18	N	Br	6	A
実施例19	N	Br	8	A
実施例20	N	Br	8	A
実施例21	N	Br	7	A
実施例22	N	Br	8	A
比較例1	—	—	4	C
比較例2	N	Br	4	C
比較例5	N	Br	5	C
比較例6	N	Br	5	C
比較例7	N	Br	5	B

【0153】表1および表2から明らかなように、本発明（実施例1～22）の太陽電池は、エネルギー変換効率が高く、かつ温度上昇によるエネルギー変換効率の低下率も小さい。これに対して、比較例1、2、5～7の太陽電池は、いずれもエネルギー変換効率が低く、温度上昇によるエネルギー変換効率の低下率が大きい。比較例1および2においては、希釈作用を有する成分が電解質組成物中に何等含有されていない。このため、電解質組成物の粘度が高く、結果として所望の出力が得られなかったと考えられる。また、比較例5～7においては、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート<sup>30</sup>の代わりに有機溶媒が、希釈作用を有する成分として電解質組成物中に含有されているものの、本発明のような効果が得られない。電解質組成物中に含有された有機溶媒は蒸発してしまうため、太陽電池の耐久性を向上させることができない。

【0154】なお、前述した実施例においては、n型半導体電極側から太陽光を入射させる例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。対向電極側から太陽光を入射させる構成の太陽電池の場合でも、同様に本発明の構成を適用して、同様の効果を得ることができる。

【0155】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、エ

ネルギー変換効率が高く、高温環境下で使用した際にもエネルギー変換効率が低下しない光増感型太陽電池が提供される。

【0156】本発明により、湿式の光増感型太陽電池および全固体光増感型太陽電池が有していた欠点をすべて解消することができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

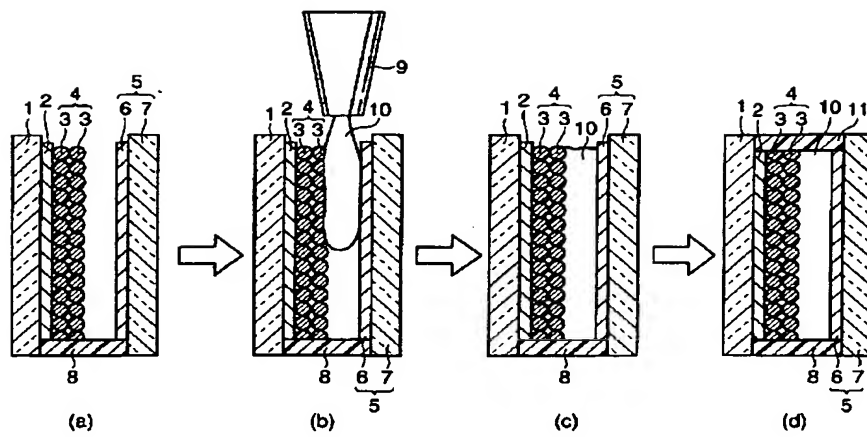
【図1】本発明にかかる光増感型太陽電池の製造工程を表わす断面図。

【図2】本発明にかかる光増感型太陽電池の一例を表わす断面図。

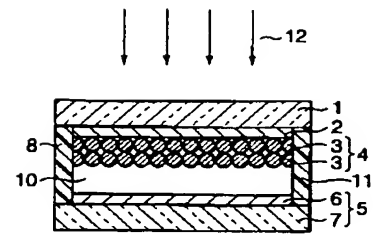
【符号の説明】

- 1…ガラス基板
- 2…透明導電膜
- 3…微粒子
- 4…半導体電極
- 5…対向電極
- 6…導電膜
- 7…ガラス基板
- 8、11…エポキシ樹脂
- 9…注入口
- 10…電解質組成物
- 12…入射光

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 角野 裕康  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
Fターム (参考) 5F051 AA14 BA18 FA02 FA03 FA06  
GA03  
5H032 AA06 AS16 BB05 CC17 EE04  
EE16 EE18 HH01

BEST AVAILABLE COPY